

Über Synthese spasmolytisch wirkender Körper. XIX¹⁾

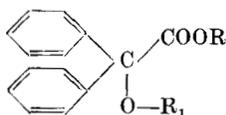
Synthese neuer α -Alkoxy-benzilsäuren und ihrer basischen Ester

VON JOSEF KLOSA

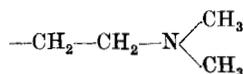
Inhaltsübersicht

Es wird eine Reihe neuer α -Alkoxy-benzilsäuren und ihrer basischen Ester beschrieben, die interessante pharmakologische Eigenschaften besitzen.

In Fortsetzung¹⁾ über Untersuchung und Synthese spasmolytisch wirkender Substanzen wurden neue Alkoxy-benzilsäuren und ihre Ester der nachfolgenden Struktur synthetisiert:



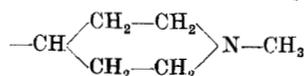
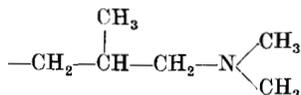
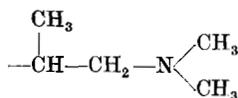
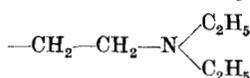
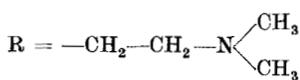
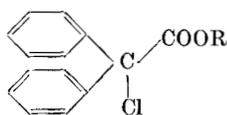
R = H oder



R₁ = $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ u. a. (I–LIII)

Die Synthese dieser Körper führten wir auf folgendem Wege durch:

1. α -Chlorbenzilsäureester nachstehender Konstitution



¹⁾ XIX. Mitt. J. KLOSA, J. prakt. Chem. 21, 12 (1963).

wurden mit Alkoholen, wie α -Äthylbutanol, α -Methylbutanol, verschiedenen Methylpentanolen, Propargylalkoholen, Alkoxyglykolen, gekocht, wobei sich die Äther (I—XLI) bildeten.

Die so erhaltenen neuen Äther lassen sich durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade in die noch unbekanntenen 2-Alkoxybenzilsäuren (XLII—LIII) verseifen, die gut kristallisieren.

2. α -Alkoxy-benzilsäuren, die auch durch Verätherung von aliphatischen α -Chlorbenzilsäureestern, wie α -Chlorbenzilsäuremethylester mit entsprechenden Alkoholen, erhalten werden können und ohne Isolierung derselben Ester verseift werden, werden mit Dialkylaminoalkylchloriden nach HORENSTEIN und PÄHLICKE²⁾ verestert.

Die Ausbeuten nach beiden Methoden sind gut. Praktisch ist jedoch die Methode 1 vorzuziehen. Die neu erhaltenen Verbindungen zeichnen sich durch hervorragende analgetische, spasmolytische, sedative und andere Wirkungen³⁾ aus, so daß einige als Heilmittel in die Therapie eingeführt werden konnten⁴⁾, wie I als Ventrinerval⁵⁾ und XXVII als Spasmo-Perflavon.

Beschreibung der Versuche

α -Propargoxy-benzilsäure-(β -dimethylaminoäther)-ester (I)

a) 50 g α -Chlorbenzilsäure-(β -dimethylaminoäthyl)-ester-hydrochlorid wurden in 80 bis 90 ml Propargylalkohol suspendiert. Unter Rühren wurde die Suspension auf 80—100 °C erhitzt. Es wurde 6—8 Stunden erhitzt, sodann abkühlen gelassen und die etwas braune Lösung mit 150—160 ml absolutem Äther versetzt. Es trat eine milchige Trübung ein, sodann kristallisierte das Hydrochlorid des α -Propargoxy-benzilsäure-(β -dimethylaminoäthyl)-ester aus, welches durch Lösen in wenig heißem Isopropanol, Filtrieren und Zusatz von Äther gereinigt wurde. Ausbeute 45 g. Smp. 160—162 °C, farblose Nadeln. Freie Base: ist ein Öl.

$C_{21}H_{23}NO_3 \cdot HCl$ (373,6) ber.: C 67,53; H 6,43; N 3,75; Cl 9,48;
gef.: C 67,41; H 6,38; N 3,74; Cl 9,67.

Methojodid: Durch Lösen der freien Base in Aceton und Zusatz von Methyljodid farblose Nadeln; Smp.: 178—180 °C.

b) 13 g α -Propargoxy-benzilsäure (II) wurden mit 7 g β -Dimethylaminoäthylchlorid in 50 ml 98proz. Isopropanol 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde heiß filtriert, erkalten gelassen und mit 200 ml Äther verdünnt. Das Hydrochlorid von I kristallisierte aus. Ausbeute 80%.

Analog dargestellt wurden die Ester der Tab. 1. Die freie Basen sind alle Öle, von denen die Mehrzahl gut kristallisierende Hydrochloride ergibt. Einige Hydrochloride sind hygroskopisch.

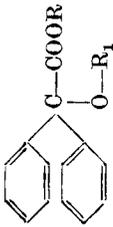
²⁾ R. HORENSTEIN u. H. PÄHLICKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1645 (1938).

³⁾ D. KUPKE, Naturwiss. **50**, 217 (1963).

⁴⁾ D. KUPKE u. S. GEISSLER, Arzneimittelforschung **13**, 312 (1963).

⁵⁾ W. STUBBE, Med. Welt 1963, S. 1037.

Tabelle 1
2-Alkoxy-benzilsäureester



| Nr. | R | R ₁ | Summenformel | Mol.-Gew. | Analyse in % ber. N Cl gef. N Cl | Smp. °C |
|-----|---|--|--|-----------|--|---------|
| I | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ (\text{CH}_2)_2\text{-N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ | $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 401,7 | 3,49 8,85 3,52 9,00 | 150—152 |
| III | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ | $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 387,7 | 3,62 9,17 3,65 9,23 | 140—142 |
| IV | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ | $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 399,7 | 3,51 9,00 3,49 8,91 | 192—194 |
| V | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ | $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 399,7 | 3,51 9,00 3,54 8,79 | 179—181 |
| VI | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 418,7 | 3,36 8,49 3,36 8,62 | 140—142 |
| VIa | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \vdots \\ \text{j} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{JNO}_3$ | 522,2 | ber.: C 57,47 gef.: C 57,28 H 6,89 H 7,00 | 190—192 |
| VII | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 446,8 | 3,14 7,51 3,17 7,70 | 131—133 |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Nr. | R | R ₁ | Summenformel | Mol.-Gew. | ber. N | Cl | Analyse in % gef. N | Cl | Smp. °C |
|------------------|--|--|--|-----------|--------|------|------------------------|------|--|
| VIII | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ | $-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 432,7 | 3,24 | 8,22 | 3,21 | 8,41 | 173—175 |
| IX | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ | $-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 446,7 | 3,14 | 7,51 | 3,10 | 7,62 | 126—128 |
| X | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{CH} \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ | $-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 444,7 | 3,15 | 8,00 | 3,17 | 8,21 | 168—170 sintert 20° vor Schmelzen |
| XI | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 405,7 | 3,45 | 8,76 | 3,50 | 8,90 | 146—148 |
| XII | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ | $-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 418,7 | 3,35 | 8,49 | 3,31 | 8,60 | 136—138 |
| XIII | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 432,7 | 3,24 | 8,22 | 3,30 | 8,08 | 110—112 |
| XIV | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 446,8 | 3,14 | 7,51 | 3,11 | 7,63 | 178—180 |
| XIV ^a | Methojodid | | | | | | | | 188—190 |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Nr. | R | R ₁ | Summenformel | Mol.-Gew. | ber. N | Cl | Analyse in % gef. N | Cl | Smp. °C |
|-------|---|----------------|--------------------------------|-----------|-------------|---------------|------------------------|---------------|-------------------------------|
| XV | | | $C_{28}H_{38}NO_3 \cdot HCl$ | 473,0 | 2,96 | 7,50 | 3,00 | 7,43 | 180—182 |
| XVI | | | $C_{24}H_{37}NO_3 \cdot HCl$ | 422,7 | 3,32 | 8,41 | 3,30 | 8,55 | 120—128 |
| XVII | | | $C_{26}H_{41}NO_3 \cdot HCl$ | 450,8 | 3,10 | 7,87 | 3,08 | 8,00 | 110—112 hygro- skopisch |
| XVIII | | | $C_{23}H_{29}NO_4 \cdot HCl$ | 419,7 | 3,34 | 11,13 | 3,31 | 11,27 | 176—178 |
| XIX | | | $C_{20}H_{24}BrNO_3 \cdot HCl$ | 441,8 | ber. C H | 54,30 5,65 | gef. C H | 54,21 5,45 | 136—138 |
| XX | | | $C_{21}H_{24}N_2O_3 \cdot HCl$ | 387,7 | 7,20 | 9,08 | 7,03 | 9,21 | 104—106 |
| XXI | | | $C_{21}H_{26}ClNO_3 \cdot HCl$ | 410,1 | 3,41 | 17,41 | 3,35 | 17,70 | 112—114 |
| XXII | | | $C_{22}H_{28}ClNO_3 \cdot HCl$ | 426,2 | 3,29 | 16,63 | 3,18 | 16,25 | 108—110 (158 bis 160)* |

*) zeigt 2 Modifikationen mit verschiedenen Smp. Beide Produkte geben gleiche Werte der Elementaranalyse.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Nr. | R | R ₁ | Summenformel | Mol.-Gew. | Analyse in % | | Smp. °C | |
|--------|--|---|--|-----------|--------------|--------|---------|--------------------------------------|
| | | | | | ber. N | gef. N | | |
| XXIII | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N---} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---Cl}$ | $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{ClNO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 454,2 | 3,08 | 15,64 | 2,98 | 120—122 hygro- skopisch |
| XXIV | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH---CH}_2\text{---N---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---Cl}$ | $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{ClNO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 440,1 | 3,18 | 16,13 | 3,07 | 173—175 |
| XXV | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |  $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ | $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 488,7 | 3,19 | 8,10 | 3,13 | 166—168 |
| XXVI | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---CH---CH}_3 \\ \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3$ | $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ | 421,7 | 3,32 | 8,43 | 3,40 | 170—172 |
| XXVII | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_3$ | $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ | 393,6 | 3,56 | 9,04 | 3,61 | 152—154 |
| XXVIII | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N---} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ | $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_3$ | $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ | 421,7 | 3,32 | 8,43 | 3,30 | 90—92 stark hygro- skopisch |
| XXIX | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH---CH}_2\text{---N---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O} \cdot \text{CH}_3$ | $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ | 407,6 | 3,44 | 8,72 | 3,38 | 118—120 |
| XXX | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---N---} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---O---CH}_3$ | $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ | 421,7 | 3,32 | 8,43 | 3,29 | 185—187 |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Nr. | R | R ₁ | Summenformel | Mol.-Gew. | ber. N | gef. N | Cl | Smp. °C | |
|---------|---|---|--|-----------|--------|--------|------|---------|-------------------------------|
| XXXI | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{N}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ | $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ | 419,7 | 3,34 | 11,13 | 3,40 | 11,32 | 164—166 |
| XXXII | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ | 407,6 | 3,44 | 8,72 | 3,40 | 8,92 | 152—154 |
| XXXIII | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ | $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ | 435,7 | 3,21 | 8,16 | 3,18 | 8,27 | 180—182 |
| XXXIV | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ | $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7(n)$ | $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ | 421,7 | 3,32 | 8,43 | 3,31 | 8,27 | 130—132 hygro- skopisch |
| XXXV | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ | $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9(n)$ | $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ | 435,7 | 3,21 | 8,16 | 3,15 | 8,08 | 122—124 |
| XXXVI | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 475,7 | 2,94 | 7,47 | 3,00 | 7,61 | 128—130 |
| XXXVII | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 461,7 | 3,04 | 7,70 | 3,12 | 7,93 | 178—180 |
| XXXVIII | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ | $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ | 447,8 | 3,13 | 7,50 | 3,10 | 7,68 | 150—152 |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Nr. | R | R ₁ | Summenformel | Mol.-Gew. | gef. N | Cl | Analyse in % | gef. N | Cl | Smp. °C |
|-------|--|--|---|-----------|--------|-------|--------------|--------|-------|---------|
| XXXIX | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{N}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{---CH}_2\text{---CH---O---} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$ | $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ | 445,8 | 3,14 | 7,70 | 7,52 | 3,11 | 7,70 | 182—184 |
| XL | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---N---} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---Cl}$ | $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{ClNO}_3 \cdot \text{HCl}$ | 435,1 | 3,21 | 16,51 | 16,32 | 3,19 | 16,51 | 188—190 |
| XLI | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH---CH}_2\text{---N---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CN}$ | $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$ | 401,7 | 6,98 | 9,03 | 8,85 | 7,03 | 9,03 | 146—148 |

Tabelle 2 (Fortsetzung)

| Nr. | R | Summenformel | Mol.-Gew. | Analyse in % | | Smp. °C |
|------|--|--|-----------|--------------|------|--|
| | | | | gef. C | H | |
| XLIX | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ O-CH ₃ | C ₁₉ H ₂₂ O ₄ | 314,2 | 72,61 | 7,01 | 120—122 |
| L | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ | C ₁₇ H ₁₈ O ₄ | 286,1 | 71,33 | 6,30 | 157—159 Nadeln aus Wasser |
| LI | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ | C ₁₈ H ₂₀ O ₄ | 300,1 | 72,00 | 6,66 | 87—89 Blättchen aus H ₂ O |
| LII | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7(\text{n})$ | C ₁₉ H ₂₂ O ₄ | 314,2 | 72,61 | 7,01 | 68—70 Nadeln aus Alkohol und Wasser |
| LIII | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$ | C ₂₀ H ₂₄ O ₄ | 328,2 | 73,17 | 7,31 | 61—63 Nadeln aus Alkohol und Wasser |

α -Propargoxy-benzilsäure (XLII)

20 g des Hydrochlorids von I wurden in 100 ml Methanol gelöst bzw. suspendiert. Hierzu wurden zuerst 10 ml 50proz. Natronlauge zugefügt, dann 30 ml Wasser, so daß eine klare Lösung entstand. Nun wurde zunächst eine Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht; es wurden sodann wiederum 4 ml 50proz. Natronlauge zugefügt und zwei Stunden weiter gekocht. Die Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der kristalline Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, filtriert und mit 2 n-Salzsäure angesäuert; es fiel zuerst ein Öl aus, welches alsbald kristallisierte, aus Alkohol und Wasser, farblose Blättchen, Smp.: 160 bis 162 °C; Ausbeute 10,5 g.

$C_{17}H_{14}O_3$ (266,2) ber.: C 76,70; H 5,26;
gef.: C 76,64; H 5,33.

Natriumsalz: Durch Lösen der Säure in Alkohol, Zusatz der berechneten Menge Natronlauge und Fällen mit Äther oder Eindampfen bis zur Kristallisation. Kristallmehl zersetzt sich über 250 °C.

Ausbeute: quantitativ, leicht löslich in Wasser.

Die Tab. 2 gibt die dargestellten neuen α -Alkoxy-benzilsäuren an, welche durch Hydrolyse der Ester erhalten wurden. Die Hydrolyse der Substanzen XIX, XXI–XXIV ergab jedoch nicht zur Kristallisation zu bringende Öle, die keine Säuren darstellen, sondern offenbar neue cyclische Körper, die nicht weiter untersucht wurden.

Berlin-Zehlendorf, Privatlabor. Jänickestr. 13.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1963.